

21



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 39 947 A1 2004.03.11

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 39 947.6

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08G 65/20

(22) Anmeldetag: 30.08.2002

(43) Offenlegungstag: 11.03.2004

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und alpha,omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure und eines Kohlenwasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser im Gemisch mit diesem Kohlenwasserstoff aus der Copolymerisation abdestilliert wird.

## B schreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen (Polyalkylenetherglykolen) durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und alpha,omega-Diolen in Gegenwart von Heteropolysäuren und Kohlenwasserstoffen, bei dem Wasser direkt aus der Copolymerisation als Gemisch des Kohlenwasserstoffs entfernt wird.

### Stand der Technik

[0002] Polyoxyalkylenglykole sind wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von elastischen Fasern, elastischen Konstruktionswerkstoffen und Beschichtungen. Man stellt sie durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (im folgenden als "THF" bezeichnet) oder durch Copolymerisation von THF mit Oxiranen wie Ethylenoxid oder Propylenoxid oder mit alpha,omega-Diolen in Gegenwart kationischer Katalysatoren her. Es ist beispielsweise aus EP-A 126 471 bekannt als Katalysatoren Heteropolysäuren zu verwenden. Durch dieses Verfahren werden Polyalkylenetherglykole einstufig zugänglich, während man nach anderen Verfahren zunächst die Ester der Polyoxyalkylenglykole erhält, die vor ihrer Verwendung auf dem Gebiet der Polymeren noch zu den Polyoxyalkylenglykolen hydrolysiert werden müssen.

[0003] Bei der Copolymerisation von THF mit alpha,omega-Diolen wird Reaktionswasser frei. Zudem enthalten die kommerziell erhältlichen Heteropolysäuren 10 bis 40 Mol Kristallwasser pro Mol Heteropolysäure. Da Wasser zum einen die Katalysatoraktivität negativ beeinflusst und zum anderen als Kettenabbruchsstoffe (sogenanntes "Telogen") wirkt, ist es notwendig das Reaktionswasser sowie das Kristallwasser aus der Copolymerisation zu entfernen.

[0004] Ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von THF-Copolymeren mit alpha,omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure, bei dem Wasser entfernt wird, ist aus der JP-A 10-87811 bekannt. Aus dem Polymerisationsreaktor wird dabei kontinuierlich ein Teil der Copolymerisationslösung entnommen und einem Verfahren zur Wasserabtrennung unterworfen. Hierfür wird zunächst in einem Dekanter eine Phasentrennung bewirkt und die katalysatorhaltige untere Phase in den Polymerisationsreaktor rückgeführt. Die erhaltene obere Phase wird in eine Destillationseinheit geleitet, in der die Leichtsieder abgetrennt werden. Der Sumpfaustrag, hauptsächlich Copolymer, wird in die Copolymerisation rückgeführt. Das Leichtsiedergemisch wird mit geeigneten Adsorptionsmittel getrocknet und ebenfalls in die Polymerisation rückgeführt.

[0005] Diese diskontinuierliche Polymerisationsstufe ist sehr umständlich, aber auch aufwendig und kostenintensiv, da zu Erreichung eines stationären Zustands drei Rückführungen (Katalysatorrückführung, Präpolymerrückführung aus der Verdampfung

und Lösungsmittelrückführung) notwendig werden. Dadurch ist eine hohe Anzahl an Apparaten notwendig.

### Aufgabenstellung

[0006] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, die Copolymerisation von THF mit alpha,omega-Diolen in Gegenwart von Heteropolysäuren einfacher und wirtschaftlicher zu gestalten. Insbesondere sollte eine Möglichkeit gefunden werden, Polyoxyalkylenglykole mit enger Molekulargewichtsverteilung kontinuierlich herzustellen. Das neue Verfahren sollte Polyoxyalkylenglykole mit Einbauraten des Diol-Comonomers von 14 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer ermöglichen. Die Polyoxyalkylenglykole sollten zudem niedrige Farbzahlen und eine geringe Restverunreinigung an Heteropolysäure-Katalysator oder dessen Folgeprodukten aufweisen.

[0007] Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran (THF) und alpha,omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure und eines Kohlenwasserstoffs gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass Wasser im Gemisch mit diesem Kohlenwasserstoff aus der Copolymerisation abdestilliert wird. Unter Gemisch wird dabei in dieser Anmeldung neben üblichen nicht-azeotropen Gemischen ein Kohlenwasserstoff-Wasser-Azeotrop verstanden.

[0008] Die verwendeten Kohlenwasserstoffe sollen zur Azeotropbildung mit Wasser geeignet sein. Als Kohlenwasserstoff werden zum Beispiel aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 C-Atomen oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 10 C-Atomen oder deren Gemische eingesetzt. Im einzelnen seien z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Cyclopentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Naphthalin genannt, von denen Pentan, Cyclopentan und Octan bevorzugt sind und Pentan besonders bevorzugt ist.

[0009] Die Kohlenwasserstoffe werden dem Frischzulauf der Copolymerisation in einer Menge von  $1 \times 10^{-4}$  Gew.-% (entsprechend 1 ppm) bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Frischzulauf aus alpha, omega-Diol und THF, bevorzugt 1 ppm bis 16 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, zugegeben. Es ist jedoch auch möglich, den Kohlenwasserstoff in den Kopf der Destillationskolonne zur Abtrennung des Gemisches aus Kohlenwasserstoff und Wasser einzuleiten. Über die Gesamtmenge an Wasser, die aus der Copolymerisation ausgeschleust wird, kann das jeweilige Molgewicht eingestellt werden. Im allgemeinen bindet 1 Mol Heteropolysäure 10 bis 40 Moleküle Wasser durch koordinative Bindung. Die als Katalysatoren verwendeten Heteropolysäuren sollten sollten etwa 1 bis 10 Moleküle Wasser pro Molekül Heteropolysäure enthalten. Zudem wird durch die Copolymerisation mit den als Comonomer verwendeten al-

pha,omega-Diolen Wasser frei. Je höher der Wassergehalt der Copolymerisationslösung ist, desto niedriger ist das Molekulargewicht des erhaltenen Copolymerisats.

[0010] Unter der Bezeichnung "mittleres Molekulargewicht" oder "mittlere Molmasse" wird in dieser Anmeldung das Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts der im gebildeten Polymerisat enthaltenen Polymeren verstanden.

[0011] Als Comonomer werden alpha,omega-Diole wie zum Beispiel C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkandiole wie Ethylen glykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 2-Methylbutandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 3-Methyl-1,5-Pentandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, niedermolekulare THF-Copolymere mit den hier genannten alpha, omega-Diolen mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600 Dalton oder deren Gemische eingesetzt. Bevorzugt werden als Comonomere niedermolekulare Comonomere mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600 Dalton und Neopentylglykol, besonders bevorzugt Neopentylglykol eingesetzt.

[0012] Es können auch Gemische aus Tetrahydrofuran, 1,4-Butandiol und 2-Methylbutandiol eingesetzt werden, wobei der Anteil an 2-Methylbutandiol an derartigen Gemischen zwischen 100 ppm und 60 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch betragen kann.

[0013] Es werden erfundungsgemäß 1 bis 60 Gew.-% des alpha,omega-Diols bezogen auf das eingesetzt Tetrahydrofuran, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% in die Copolymerisation eingesetzt.

[0014] Die Copolymerisation des THF mit alpha, omega-Diolen in Gegenwart von Heteropolysäuren als Katalysatoren erfolgt in an sich bekannter Weise, wie sie zum Beispiel in EP-A 126 471 beschrieben ist.

[0015] Heteropolysäuren, die erfundungsgemäß verwendet werden, sind anorganische Polysäuren, die im Gegensatz zu Isopolysäuren mindestens zwei verschiedene Zentralatome besitzen. Heteropolysäuren entstehen aus jeweils schwachen mehrbasigen Sauerstoffsäuren eines Metalles, wie Chrom, Molybdän, Vanadium und Wolfram sowie eines Nichtmetalls, wie Arsen, Jod, Phosphor, Selen, Silizium, Bor und Tellur als partielle gemischte Anhydride. Als Beispiele seien die Dodecawolframphosphorsäure H<sub>3</sub>(PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) oder die Decamolybdophosphorsäure H<sub>3</sub>(PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) genannt. Die Heteropolysäuren können als zweites Zentralatom auch Aktinoide oder Lanthanoide enthalten (s.Z. Chemie 17 (1977), Seiten 353 bis 357 bzw. 19 (1979), 308). Die Heteropolysäuren können allgemein durch die Formel H<sub>8-n</sub>(Y<sup>n</sup>M<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) mit n = Wertigkeit des Elementes Y (z.B. Bor, Silizium, Zink) beschrieben werden (s. auch Heteropoly- und Isopolyoxomtalates, Berlin; Springer 1983). Für das erfundungsgemäße Verfahren sind als Katalysatoren Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Siliziummolybdänsäure und Siliziumwolframsäure besonders gut geeignet.

[0016] Die als Katalysatoren verwendeten Heteropolysäuren können sowohl getrocknet (1 bis 10 Mol Wasser/Mol Heteropolysäure) oder ungetrocknet (10 bis 40 Mol Wasser/Heteropolysäure) in der Copolymerisation verwendet werden.

[0017] Das im Copolymerisationsreaktor vorhandene Wasser, bei dem es sich zum Teil um Kristallwasser aus der Heteropolysäure und zum Teil um während der Reaktion entstandenes Wasser handelt, wird als Gemisch des mit dem Frischzulauf zugesetzten Kohlenwasserstoffs mit Wasser bei einer Temperatur von 40 bis 120°C, besonders bevorzugt von 50 bis 70°C und einem Druck von 150 mbar bis 2 bar, bevorzugt 230 mbar mit Hilfe einer üblichen Destillationseinrichtung direkt aus der Copolymerisation, das heißt aus dem Copolymerisationsreaktor ohne zwischengeschaltete Aufarbeitungsschritte wie Phasentrennungen, abgetrennt.

[0018] Der entstehende Brüden wird bevorzugt in einem Oberflächenkondensator niedergeschlagen; jedoch sind auch Quench und Einspritzkondensatoren möglich. Das anfallende Kondensat wird zur Auskreisung des Wassers der Lösemittelaufarbeitung zugeführt. Besonders günstig ist eine teilweise Rückführung des Kondensats in den Reaktor, d.h. eine Abführung der Reaktionswärme mittels Siedekühlung. Zur Erreichung möglichst hoher Wassergehalte im abzu ziehenden Kondensat kann zwischen Reaktor und Kondensator noch eine mehrstufige, mit dem Rückführkondensat als Rücklauf beaufschlagte Ge genstrom-Rektifikationskolonne eingefügt sein.

[0019] In einer weiteren Ausführungsform wird gleichzeitig mit dem Gemisch des in die Copolymerisation eingesetzten Kohlenwasserstoffs mit Wasser THF abdestilliert, welches abhängig vom Kohlenwasserstoff ein ternäres Azeotrop bilden kann.

[0020] Der im Gemisch mit Wasser abdestillierte Kohlenwasserstoff oder die Gemische von Wasser und Kohlenwasserstoff mit Tetrahydrofuran können mit einem geeigneten festen Adsorptionsmittel, beispielsweise an Molekularsiebe getrocknet und erneut in die Copolymerisation zurückgeführt werden. Auch eine Phasentrennung in eine wässrige Phase und den Kohlenwasserstoff ist denkbar. Die wässrige Phase enthält bis 5 Gew.-% an THF, bevorzugt < 1 Gew.-%. Ferner enthält sie in Konzentrationen < 1 Gew.-% den jeweiligen Kohlenwasserstoff. THF und der Kohlenwasserstoff können durch destillative Aufarbeitung der wässrigen Phase zurückgewonnen werden und zurückgeführt werden. Die wässrige Phase kann jedoch auch verworfen werden.

[0021] Die nach dem Abtrennen des Kohlenwasserstoff/Wasser-Gemisches verbliebene Copolymerisationslösung wird bevorzugt in einen Phasenscheider überführt. Durch Zugabe von weiteren Mengen an Kohlenwasserstoff trennt man die Heteropolysäure aus der Produktphase ab. Dieses an sich, beispielsweise aus EP-A 181 621 bekannte Verfahren führt zur Nachfällung der Heteropolysäure aus der organischen Phase. Als Kohlenwasserstoff wird bevorzugt

der bereits in die Copolymerisation eingesetzte Kohlenwasserstoff verwendet.

[0022] Die Katalysatorphase verbleibt bei kontinuierlicher Fahrweise in der Reaktionsapparatur und wird entsprechend den Katalysatorverlusten, die durch den Austrag geringer Katalysatormengen mit der produkthaltigen Oberphase entstehen, laufend durch Zufuhr neuen und/oder gegebenenfalls durch die Rückführung des ausgetragenen Katalysators ergänzt.

[0023] Die obere Phase enthält die Hauptmenge des Copolymerisats und THF sowie geringe Restmengen an Heteropolysäure oder deren Folgeprodukten. Deren Anteil übersteigt in der Regel 0,03 Gew.-%, bezogen auf den Polymerisationsaustrag, nicht. Dennoch wurde erkannt, dass diese Restmengen des Katalysators und seiner Folgeprodukte abgetrennt werden müssen, da sie die Eigenschaften der Copolymeren zu deren Weiterverarbeitung nachteilig beeinflussen.

[0024] Die destillative Abtrennung des THF's vom Copolymerisat kann vor oder nach der Abtrennung der Katalysator-Anteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte durch Filtration, wie zum Beispiel Ultrafiltration, Adsorption an festen Adsorptionsmitteln und/oder mit Hilfe von Ionentauschern erfolgen, wobei Filtration und Adsorption an festen Adsorptionsmitteln bevorzugt ist. Bevorzugt erfolgt die Filtration ohne vorherige Abtrennung des THF's durch Destillation.

[0025] Die Adsorption an den genannten festen Adsorptionsmittel kann auch mit einer Neutralisation des Polymerisationsaustrags durch Basen kombiniert werden. Als Basen kommen z.B. die Hydroxide und Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle in Betracht.

[0026] Die Adsorption erfolgt bevorzugt an Aktivkohle und/oder Metalloxiden und/oder Ionentauschern bei Temperaturen von 10 bis 75°C, bevorzugt bei 20°C bis 70°C. Besonders bevorzugt erfolgt die Abtrennung in Aufarbeitungsstufe a) an Ionenaustauschern und/ oder Aktivkohle. Als Metalloxide finden bevorzugt Natriumhydroxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Lanthanoxid und/oder Calciumoxid Verwendung.

[0027] Geeignete Aktivkohle kann beispielsweise von der Firma Merck, Darmstadt oder in Form des Handelsproduktes Aktivkohle Typ CPG UF 8 × 30 von der Firma Chemviron Carbon bezogen werden.

[0028] Geeignete Ionentauscher sind beispielsweise Anionentauscher wie das Handelsprodukt Lewatit MP 600®, der von der Firma Bayer AG, Leverkusen, bezogen werden kann, gemischte Ionentauscher wie zum Beispiel das Handelsprodukt Serdolit®, das von der Firma Serva, Heidelberg bezogen werden kann, oder Molekularsiebe mit Porengrößen von 3 bis 10 Å.

[0029] Die erfundungsgemäße Abtrennung der Katalysator-Anteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte durch Adsorption an festen Adsorptionsmitteln wird bevorzugt im Festbett bei einer Belastung von im all-

gemeinen 0,2 bis 5 kg/l-h, insbesondere 0,4 bis 4 kg/l-h (kg Polymerisationsaustrag pro 1 Adsorptionsmittel pro Stunde), verwendet.

[0030] Das erfundungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich als auch in semi-batch-Fahrweise ausgeführt werden. Unter semi-batch-Fahrweise oder halbkontinuierlicher Fahrweise wird dabei verstanden, dass die Heteropolysäure mit 20 bis 50 Gew.-% der anderen Edukte vorgelegt wird. Im Verlauf der Reaktionszeit wird der verbleibende Rest der Edukte dann zudosiert. Für die kontinuierliche und diskontinuierliche Fahrweise wird zweckmäßigerweise die Heteropolysäure in Mengen von 10 bis 300 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 50 bis 150 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der verwendeten Monomeren (THF und alpha,omega-Diole), eingesetzt. Es ist auch möglich größere Mengen an Heteropolysäure zum Reaktionsgemisch zu geben.

[0031] Die Heteropolysäure kann in fester Form der Umsetzung zugeführt werden, worauf sie durch das Inkontaktbringen mit den weiteren Reaktanten nach und nach unter Ausbildung der flüssigen Katalysatorphase solvatisiert wird. Man kann auch so verfahren, dass man die feste Heteropolysäure mit dem zu verwendenden alpha,omega Diol und/oder dem THF anmischt und die dabei erhaltene Katalysatorlösung als flüssige Katalysatorphase in den Reaktor leitet. Dabei kann sowohl die Katalysatorphase als auch das monomere Ausgangsmaterial im Reaktor vorgelegt werden. Es können aber auch beide Komponenten gleichzeitig in den Reaktor eingeleitet werden.

[0032] Bei kontinuierlicher Fahrweise wird frisches Monomer üblicherweise über eine Füllstandsregelung gesteuert in den Reaktor eindosiert. Zweckmäßig wird frisches Monomer in dem Maße zugeführt, wie Produkt und nicht umgesetztes Monomer aus der Reaktionsapparatur ausgetragen werden. Auf diese Weise kann auch die Verweilzeit, mithin die Polymerisationszeit, gesteuert werden, womit ein weiteres Mittel zur Beeinflussung und Einstellung des mittleren Molekulargewichts des entstehenden Polymeren zur Verfügung steht. Im allgemeinen wird die Copolymerisation in Abhängigkeit von der Katalysatormenge und der Reaktionstemperatur beim charakteristischen Verfahren während eines Zeitraums von 0,5 bis 70 Stunden, vorzugsweise von 5 bis 50 Stunden und besonders bevorzugt von 10 bis 40 Stunden durchgeführt. Beim kontinuierlichen Verfahren werden üblicherweise Verweilzeiten von 1 bis 50 und vorzugsweise von 10 bis 40 Stunden eingestellt. Zu Beginn einer kontinuierlichen Umsetzung benötigt das beschriebene Reaktionssystem eine gewisse Zeit bis sich ein stationäres Gleichgewicht eingestellt hat und während der es vorteilhaft sein kann, den Reaktorauslass geschlossen zu halten, also keine Produktlösung aus der Reaktionsapparatur auszutragen.

[0033] Die Copolymerisation wird üblicherweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 30 bis 80°C vorgenommen. Vorteilhaft wird dabei unter

Atmosphärendruck gearbeitet, die Umsetzung unter Druck, vornehmlich unter dem Eigendruck des Reaktionssystems, kann sich aber gleichfalls als zweckmäßig und vorteilhaft erweisen.

[0034] Die Reaktoren sollten sowohl bei der charakteristischen, der semibatch-Fahrweise als auch bei der kontinuierlichen Verfahrensweise mit leistungsfähigen Mischeinrichtungen, beispielsweise Rührwerken, ausgestattet sein.

[0035] Als Reaktor sind alle dem Fachmann bekannten Flüssigreaktoren mit inerter oder/und externer freier Flüssigkeitsoberfläche zur notwendigen Abdampfung der wasserhaltigen Brüden, bei denen in der Flüssigkeit genügend hohe Scherkräfte zur Suspensionsierung der Katalysatorphase in der homogenen Monomer/Polymerphase erreicht werden, geeignet (Rührkessel, Umlaufreaktoren, Strahlschlaufe, pulsierende Einbauten). Eine besonders günstige Bauart ist die Ausführung als Strahlschlaufe, da hier die notwendige Temperierung des Reaktors auf einfache Weise in den Flüssigumlaufstrom integriert werden kann. Aus der Reaktionsmischung wird kontinuierlich oder diskontinuierlich das wasserhaltige Gemisch des Kohlenwasserstoffs abgedampft und der Wassergehalt des Reaktorinhaltens so auf reaktionstechnisch günstige Werte eingestellt.

[0036] Das erfundungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, wobei beliebige Inertgase, wie Stickstoff oder Argon, verwendet werden können. Die Reaktanten werden vor ihrer Verwendung von gegebenenfalls darin enthaltenem Wasser und Peroxiden befreit.

[0037] Bevorzugt wird jedoch die kontinuierliche Verfahrensweise angewandt. Dabei kann die Umsetzung in herkömmlichen, für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktoranordnungen, beispielsweise in Rohrreaktoren, welche mit Innenausbauten ausgestattet sind, die eine gute Durchmischung der emulsionsartigen Copolymerisationsansätze gewährleisten oder aber auch in Rührkesselkaskaden ausgeführt werden.

[0038] Unter einem emulsionsartigen Copolymerisationsansatz versteht man einen bei Wassergehalten von 2 bis 10 mol Wasser/pro Mol Heteropolysäure.

[0039] Nach dem erfundungsgemäßen Verfahren können Polyoxyalkylenglycole, insbesondere Copolymeren von THF und Neopentylglykol, wirtschaftlich und in guter Ausbeute, selektiv und mit einer engen Molekulargewichtsverteilung sowie in reiner Form mit niederen Farbzahlen erhalten werden. Die Copolymeren weisen Einbauraten des alpha,omega-Diol-Cocomonomers von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer, und mittlere Molekulargewichte  $M_n$  von 600 bis 6000 auf. Die erfundungsgemäß herstellbaren Polyoxyalkylenglycole finden beispielsweise zur Herstellung spezieller Polyurethane, die als hochelastische Verbundwerkstoffe geeignet sind. Ein Polyurethanpolymer, welches die erfundungsgemäß herstellbaren Copolymeren beinhaltet, weist ein hohe Ver-

längerung nach dem Bruch, eine geringe Spannungsänderung bei Verlängerung, einen geringen Hystereseverlust beim Ausdehnen und Zusammenziehen sowie eine hohe Elastizität auch bei extremer Kälte auf.

#### Beispiele

Bestimmung des W-Gehalts im Polymerisationsaustrag (Kationenanalyse per Atomabsorptionsspektroskopie AS)

[0040] Ca. 1 g der Probenlösung wird einem Aufschlußverfahren unterzogen, bei dem die Probe zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wird. Nach Abrauchen der Mineralsäuren bleibt das W in salzsaurer Lösung zurück. In dieser Lösung wird der Wolframgehalt durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt.

#### Bestimmung der Farbzahl

[0041] Die vom Lösungsmittel befreiten Polymeren werden unbehobelt in einem Flüssigkeitsfarbmessgerät LICO 200 der Fa. Dr. Lange vermessen. Es werden Präzisionsküvetten Typ Nr. 100-QS (Schichtdicke 50 mm, Fa. Helma) verwendet.

[0042] Bestimmung der OH-Zahl

[0043] Unter der Hydroxylzahl wird diejenige Menge an Kaliumhydroxid in mg verstanden, die der bei der Acetylierung von 1 g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist.

[0044] Die Hydroxylzahl wird bestimmt durch die Veresterung der vorhandenen Hydroxylgruppen mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid. Nach der Umsetzung wird das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser hydrolysiert und als Essigsäure mit Natronlauge zurücktitriert.

#### Bestimmung Copolymerisationsverhältnis

[0045] Das Copolymerisationsverhältnis wurde mit  $^1\text{H-NMR}$  mit einem Gerät der Fa. Bruker, Gerätetyp: dpx 400; 400 MHz, Log. Standard: Tetramethylsilan (TMS) unter Verwendung des Lösungsmittels  $\text{CDCl}_3$  bestimmt.

#### Ausführungsbeispiel

[0046] In einem 20 l doppelwandigen Reaktor mit einer Magnetrührvorrichtung wurde ein Gemisch aus 5060 g THF und 440 g Neopentylglykol zu einer homogenen Lösung verrührt. Dazu wurden unter Röhren 4125 g einer hydratisierten Dodecaphosphorwolframsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  mit  $x = 4-7$ ) gegeben. Die Temperatur des Heizmediums (Öl) wurde auf 95°C eingestellt und die Emulsion 5 h diskontinuierlich gerührt. Im Anschluss wurden 200 g/h eines Gemisches aus Neopentylglykol/THF/n-Pentan, welches zu 8 Teilen aus NPG, zu 3 Teilen aus Pentan und zum

Rest aus THF besteht, kontinuierlich in das Reaktionsgefäß gegeben. Die Reaktionstemperatur wird auf 63 – 64°C gehalten. Das dabei abdampfende THF/Pentan/Wassergemisch wurde kondensiert und der Aufarbeitung zugeführt.

[0047] Der kontinuierlich erhaltene Reaktionsaustrag des Polymerisationsreaktors wurde in einem Aufarbeitungsgefäß mit 250 g Pentan versetzt und es wurde eine Phasentrennung herbeigeführt. Die schwere, wässrige Phase wurde in das Polymerisationsgefäß zurückgeföhrt. Die obere Phase wurde bei 20°C über Aktivkohle (Chemviron Carbon; Typ CPG UF 8 × 30) geleitet, die in einem 2,5 l-Behälter als Festbett angeordnet war.

[0048] 450 g/h des mit Aktivkohle behandelten Reaktionsaustrages und 210 g/h des aus der Reaktion abgedampften Kondensates (Gew.-%: 97 THF, 0,2 Pentan, 1,9 Wasser) wurden auf Stufe 7 einer mit 30 theoretischen Stufen ausgestatteten, bei 1,2 bar betriebenen Gegenstromrektifikationskolonne geföhrt und dort unter einem Rücklauf von 1105 g/h (Gew.-%: 0,1 THF, 1 Wasser, 98,8 Pentan) in einen Brüdenstrom von 1210 g/h (Gew.-%: 98,3 Pentan, 0,09 THF, 1,5 Wasser) und einen Sumpfstrom von 553 g/h (Gew.-%: 70 THF, 7,3 Neopentylglykol, 22,5 Copolymer, 0,1 Pentan) aufgetrennt. Der Kopfstrom wurde kondensiert, wobei sich zwei flüssige Phasen bilden. Die Wasserphase wurde teilweise ausgeschleust (57,3 g/h, Pentan und THF nur in Spuren enthalten). Die restliche Wasserphase und ein Teil der organischen Phase wurde als Rücklauf auf die Kolonne gegeben. Pentan-Verluste wurden in einem Rückpentanstrom zu Reaktion und Phasenscheidung ergänzt. Zur Einstellung des Wassergehaltes in Reaktion oder Phasenscheidung wurde in den Rück-Pentan-Strom ggf. ein Teil der Wasserphase eingeleitet.

[0049] Aus dem Sumpfaustrag der Kolonne wurde zunächst bei 1,2 bar und 75°C das THF einstufig abgedampft und in die Reaktion zurückgeföhrt und dann bei 15 mbar und 170°C das NPG ebenfalls einstufig abgedampft und in die Reaktion zurückgeföhrt.

[0050] Es wurde ein Copolymeres mit einer OH-Zähöhl von 58 mg KOH/g, das eine Farbzahl von 10 APHA und einen W-Gehalt von < 1 ppm aufweist, erhalten.

[0051] Die Einbaurate an NPG betrug 18 Gewichtsteile.

#### Beispiel 2: Diskontinuierliche Prozessführung

[0052] Der Reaktionsapparat besteht aus einer Destillationsvorrichtung, die eine 50 cm Destillationskolonne, einen Kondensator und Rückflusseventile aufweist, und einem heizbaren 10 l Reaktor.

[0053] In dem Reaktor werden 765 g Neopentylglykol und 1875 g THF gegeben und zu einer homogenen Lösung verröhrt. Dazu wurde 1500 g hydratisierte Dodecaphosphorwolframsäure ( $H_3PO_4 \cdot 12 Wo_3 \cdot x H_2O$  mit  $x = 4-7$ , Fa. Aldrich) unter Röhren hinzugegeben.

ben. Die Temperatur des Heizmediums wurde auf 95°C eingestellt. Nachdem Temperatur der Reaktionslösung 70°C erreicht hatte, wurde die emulsionsartige Lösung 5 Stunden lang unter Rückfluss gehalten.

[0054] Danach wurden 50 ml Pentan über den Kopf der Destillationskolonne zugegeben. Das während der Reaktion freiwerdende Wasser wurde zusammen mit THF abdestilliert. In der Kolonne bildete sich ein Pentan/Wassergemisch, welches am Kopf der Kolonne die Azeotropzusammensetzung besaß. Der Kopfstrom wurde kondensiert. Es bildete sich ein Zwei-Phasengemisch, wobei die obere organische Phase wieder in die Kolonne zurückgeföhrt wurde. Die Reaktionszeit betrug 24 h. 122 g Wasser wurden abdestilliert.

[0055] Nach der Reaktion wurde die getrennte Lösungssphase (2700 g) entnommen. 1300 g Katalysatorphase blieben danach zurück. Die Lösungssphase wurde analog Beispiel 1 aufgearbeitet. Der OH-Wert des Copolymers wurde bestimmt. Das Molekulgewicht des Polymers betrug 1929. Das Copolymerisationsverhältnis von Neopentylglykol wurde mittel  $^1H$ -NMR bestimmt und betrug 34,5 Mol.-%.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxylalkylenglykolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und alpha, omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure und eines Kohlenwasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser im Gemisch mit diesem Kohlenwasserstoff aus der Copolymerisation abdestilliert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff mit 5 bis 12 C-Atomen oder ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit 6 bis 12 C-Atomen oder deren Gemische eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Pentan als Kohlenwasserstoff verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig Tetrahydrofuran abdestilliert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Kohlenwasserstoff, Wasser und gegebenenfalls Tetrahydrofuran bei 40 bis 120°C und einem Druck von 150 mbar bis 2 bar destilliert werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff oder das Kohlenwasserstoff/Tetrahydrofurange misch nach Trocknung zurückgeführt wird.

DE 102 39 947 A1 2004.03.11

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren konti-  
nuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden  
kann.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass Neopentylglykol als  
alpha,omega-Diol verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen